

**PATENT**

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the application of:

Shigekazu YASUOKA et al.

Serial Number: Not yet assigned

Examiner: Not yet assigned

Filed: January 16, 2004

Art Unit: Not yet assigned

For: ALKALINE STORAGE BATTERY

**CLAIM TO PRIORITY UNDER 35 U.S.C. § 119**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

January 16, 2004

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application is hereby requested for the above-identified application, and the priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed:

**Japanese Patent Application No. 2003-008976, filed January 17, 2003**

In support of this claim, the requisite certified copy of said original foreign application is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the applicant has complied with the requirements of 35 U.S.C. § 119 and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of this document.

In the event any fees are required, please charge our Deposit Account No. 111833.

Respectfully submitted,

KUBOVCIK & KUBOVCIK



Keiko Tanaka Kubovcik  
Reg. No. 40,428

Atty. Case No. SNY-049  
The Farragut Building  
Suite 710  
900 17th Street, N.W.  
Washington, D.C. 20006  
Tel: (202) 887-9023  
Fax: (202) 887-9093  
KTK/jbf

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 1月17日  
Date of Application:

出願番号 特願2003-008976  
Application Number:

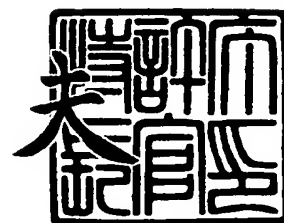
[ST. 10/C]: [JP 2003-008976]

出願人 三洋電機株式会社  
Applicant(s):

2003年12月12日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井 康



出証番号 出証特2003-3103445

【書類名】 特許願

【整理番号】 LCA1020059

【提出日】 平成15年 1月17日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 4/38  
H01M 10/24

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

【氏名】 安岡 茂和

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

【氏名】 村田 徹行

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

【氏名】 石田 潤

【特許出願人】

【識別番号】 000001889

【氏名又は名称】 三洋電機株式会社

【代表者】 桑野 幸徳

【代理人】

【識別番号】 100087572

【弁理士】

【氏名又は名称】 松川 克明

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009656

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9401514

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 アルカリ蓄電池

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式  $L_n 1 - x M g_x N i_y - a M_a$  (式中、 $L_n$ は希土類元素から選択される少なくとも1種の元素、 $M$ は $Al$ ,  $V$ ,  $Nb$ ,  $Ta$ ,  $Cr$ ,  $Mo$ ,  $Mn$ ,  $Fe$ ,  $Co$ ,  $Ga$ ,  $Zn$ ,  $Sn$ ,  $In$ ,  $Cu$ ,  $Si$ ,  $P$ から選択される少なくとも1種の元素であり、 $0.05 \leq x < 0.20$ 、 $2.8 \leq y \leq 3.9$ 、 $0.10 \leq a \leq 0.50$ の条件を満たす。) で表される水素吸蔵合金と導電剤のカーボンとを含む水素吸蔵合金電極からなる負極と、水酸化ニッケルを活性物質とする正極と、アルカリ電解液とを備えたアルカリ蓄電池であって、このアルカリ蓄電池を活性化させて1時間率 ( $I_t$ ) で1.0Vまで放電した場合において、上記の水素吸蔵合金中に含まれる水素の量が0.01重量%以下であることを特徴とするアルカリ蓄電池。

【請求項2】 一般式  $L_n 1 - x M g_x N i_y - a M_a$  (式中、 $L_n$ は希土類元素から選択される少なくとも1種の元素、 $M$ は、 $Al$ ,  $V$ ,  $Nb$ ,  $Ta$ ,  $Cr$ ,  $Mo$ ,  $Mn$ ,  $Fe$ ,  $Co$ ,  $Ga$ ,  $Zn$ ,  $Sn$ ,  $In$ ,  $Cu$ ,  $Si$ ,  $P$ から選択される少なくとも1種の元素であり、 $0.05 \leq x < 0.20$ 、 $2.8 \leq y \leq 3.9$ 、 $0.10 \leq a \leq 0.50$ の条件を満たす。) で表される水素吸蔵合金と導電剤のカーボンとを含む水素吸蔵合金電極からなる負極と、水酸化ニッケルを活性物質とする正極と、アルカリ電解液とを備えたアルカリ蓄電池であって、このアルカリ蓄電池を活性化させて1時間率 ( $I_t$ ) で1.0Vまで放電した場合において、上記の水素吸蔵合金中に含まれる水の量が0.13重量%以下であることを特徴とするアルカリ蓄電池。

【請求項3】 請求項1又は請求項2に記載したアルカリ蓄電池において、上記のカーボンが、アセチレンブラック及び／又はケッチェンブラックであることを特徴とするアルカリ蓄電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、水素吸蔵合金電極を負極に用いたアルカリ蓄電池に係り、特に、負極に使用される水素吸蔵合金電極を改善して、アルカリ蓄電池におけるサイクル寿命を向上させるようにした点に特徴を有するものである。

#### 【0002】

##### 【従来の技術】

従来、アルカリ蓄電池として、ニッケル・カドミウム蓄電池が一般に使用されていたが、近年においては、ニッケル・カドミウム蓄電池に比べて高容量で、またカドミウムを使用しないため環境安全性にも優れているという点から、負極に水素吸蔵合金を用いたニッケル・水素蓄電池が注目されるようになった。

#### 【0003】

そして、このようなニッケル・水素蓄電池が各種のポータブル機器に使用されるようになり、このニッケル・水素蓄電池をさらに高性能化させることが期待されている。

#### 【0004】

ここで、このニッケル・水素蓄電池においては、その負極に使用する水素吸蔵合金として、 $\text{CaCu}_5$ 型の結晶を主相とする希土類－ニッケル系の水素吸蔵合金や、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Zr}$ 、 $\text{V}$ 及び $\text{Ni}$ を含むラーベス相系の水素吸蔵合金等が一般に使用されていた。

#### 【0005】

しかし、これらの水素吸蔵合金は、一般に水素吸蔵能力が必ずしも十分であるとはいえず、ニッケル・水素蓄電池の容量をさらに高容量化させることが困難であった。

#### 【0006】

そして、近年においては、上記の希土類－ニッケル系の水素吸蔵合金における水素吸蔵能力を向上させるため、上記の希土類－ニッケル系の水素吸蔵合金に $\text{Mg}$ を含有させた $\text{Ln}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_2$ 系合金、 $\text{Mg}_2\text{LnNi}_9$ 系合金や、さらに $\text{Mg}$ の他に $\text{Li}$ 、 $\text{V}$ 、 $\text{Nb}$ 、 $\text{Ta}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Mo}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Ga}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{In}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{P}$ 、 $\text{B}$ から選択される少なくとも1種を含有させた水素吸蔵合金を用いることが提案されている（例えば、特許文献1参照）

。

## 【0007】

しかし、上記のように希土類－ニッケル系の水素吸蔵合金にMg等を含有させた水素吸蔵合金は、CaCu<sub>5</sub>型の結晶を主相とする希土類－ニッケル系の水素吸蔵合金に比べて、一般にヒステリシスが大きく、一定の温度で圧力を変化させて水素ガスと反応させ、水素を吸収、放出させる気固サイクルを行った場合、この水素吸蔵合金に残留する水素の量が徐々に増加し、このような水素吸蔵合金を用いた水素吸蔵合金電極をアルカリ蓄電池の負極に使用して、充放電を繰り返して行くと、電池容量が次第に低下して、アルカリ蓄電池のサイクル寿命が低下するという問題があった。

## 【0008】

また、上記のように希土類－ニッケル系水素吸蔵合金にMg等を含有させた水素吸蔵合金は酸化されやすく、特に、水素吸蔵合金電極における導電性を高めるために、導電剤のカーボンを添加させた場合、この水素吸蔵合金電極内にアルカリ電解液が保持されやすくなって、上記の水素吸蔵合金がアルカリ電解液によって酸化され、これによりアルカリ蓄電池のサイクル寿命がさらに低下するという問題があった。

## 【0009】

## 【特許文献1】

特開 2001-316744 号公報

## 【0010】

## 【発明が解決しようとする課題】

この発明は、希土類－ニッケル系水素吸蔵合金にMg等を含有させた水素吸蔵合金を使用すると共に導電剤のカーボンを添加させた水素吸蔵合金電極をアルカリ蓄電池に使用した場合における上記のような問題を解決することを課題とするものであり、上記のような水素吸蔵合金電極を改善して、アルカリ蓄電池におけるサイクル寿命を向上させることを課題とするものである。

## 【0011】

## 【課題を解決するための手段】

この発明における第1のアルカリ蓄電池においては、上記のような課題を解決するため、一般式  $L_n 1-x M_g x N i y-a M_a$  (式中、 $L_n$ は希土類元素から選択される少なくとも1種の元素、 $M$ はAl, V, Nb, Ta, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Ga, Zn, Sn, In, Cu, Si, Pから選択される少なくとも1種の元素であり、 $0.05 \leq x < 0.20$ 、 $2.8 \leq y \leq 3.9$ 、 $0.10 \leq a \leq 0.50$ の条件を満たす。)で表される水素吸蔵合金と導電剤のカーボンとを含む水素吸蔵合金電極からなる負極と、水酸化ニッケルを活性物質とする正極と、アルカリ電解液とを備えたアルカリ蓄電池であって、このアルカリ蓄電池を活性化させて1時間率 ( $I_t$ ) で1.0Vまで放電した場合において、上記の水素吸蔵合金中に含まれる水素の量が0.01重量%以下になるようにしたのである。

#### 【0012】

また、この発明における第2のアルカリ蓄電池においては、上記のような課題を解決するため、一般式  $L_n 1-x M_g x N i y-a M_a$  (式中、 $L_n$ は希土類元素から選択される少なくとも1種の元素、 $M$ はAl, V, Nb, Ta, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Ga, Zn, Sn, In, Cu, Si, Pから選択される少なくとも1種の元素であり、 $0.05 \leq x < 0.20$ 、 $2.8 \leq y \leq 3.9$ 、 $0.10 \leq a \leq 0.50$ の条件を満たす。)で表される水素吸蔵合金と導電剤のカーボンとを含む水素吸蔵合金電極からなる負極と、水酸化ニッケルを活性物質とする正極と、アルカリ電解液とを備えたアルカリ蓄電池であって、このアルカリ蓄電池を活性化させて1時間率 ( $I_t$ ) で1.0Vまで放電した場合において、上記の水素吸蔵合金中に含まれる水の量が0.13重量%以下になるようにしたのである。

#### 【0013】

そして、上記のような水素吸蔵合金と導電剤のカーボンとを含む水素吸蔵合金電極を負極に用いた上記の第1及び第2のアルカリ蓄電池のように、これらのアルカリ蓄電池を活性化させて1時間率 ( $I_t$ ) で1.0Vまで放電した場合において、上記の水素吸蔵合金中に含まれる水素の量が0.01重量%以下、或いは上記の水素吸蔵合金中に含まれる水の量が0.13重量%以下になるようにする



と、この水素吸蔵合金電極をアルカリ蓄電池の負極に使用して充放電を繰り返して行った場合において、上記の水素吸蔵合金に残留する水素の量が増加するのが抑制されると共に、上記のように導電剤のカーボンを添加させた場合においても、この水素吸蔵合金がアルカリ電解液によって酸化されるのが抑制されるようになる。なお、水素吸蔵合金に残留する水素の量及び水の量については、昇温脱離分析法(TDS)によって測定することができる。

#### 【0014】

そして、上記のような水素吸蔵合金電極を負極に用いた第1及び第2のアルカリ蓄電池においては、充放電を繰り返して行った場合に、その電池容量が低下するのが抑制されて、アルカリ蓄電池のサイクル寿命が向上する。

#### 【0015】

なお、上記の水素吸蔵合金に残留する水素の量が0.01重量%を越えると、アルカリ蓄電池を充放電させた場合に、水素の放出がスムーズに行われず、充放電を繰り返すと、この水素吸蔵合金に残留する水素の量が次第に増加して、水素吸蔵合金が次第に劣化し、アルカリ蓄電池におけるサイクル寿命が低下する。

#### 【0016】

また、上記の第1及び第2の水素吸蔵合金電極に添加させる導電剤のカーボンとしては、アセチレンブラックやケッチェンブラックを用いることが望ましい。なお、このように水素吸蔵合金電極に導電剤のカーボンを添加させるにあたっては、導電剤のカーボンを水素吸蔵合金電極の表面、内部の何れに添加させるようにしてもよい。

#### 【0017】

##### 【実施例】

以下、この発明の実施例に係るアルカリ蓄電池について具体的に説明すると共に、比較例を挙げ、この発明の実施例のアルカリ蓄電池においては、サイクル寿命が向上することを明らかにする。なお、この発明におけるアルカリ蓄電池は下記の実施例に示したものに限定されず、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施できるものである。

#### 【0018】

### (実施例 1)

実施例 1 においては、希土類元素の La, Ce, Pr 及び Nd と、Mg と、Ni と、Al とが、 $La : Ce : Pr : Nd : Mg : Ni : Al = 0.21 : 0.05 : 0.13 : 0.44 : 0.17 : 3.20 : 0.10$  のモル比になった水素吸蔵合金のインゴットを溶解炉により調製し、さらにこの水素吸蔵合金のインゴットをアルゴン雰囲気中において  $1000^{\circ}\text{C}$  で 10 時間熱処理して、組成式  $La_{0.21}Ce_{0.05}Pr_{0.13}Nd_{0.44}Mg_{0.17}Ni_{3.20}Al_{0.10}$  で表わされる水素吸蔵合金のインゴットを作製した。なお、この水素吸蔵合金の組成については、蛍光 X 線により確認した。

### 【0019】

次いで、この水素吸蔵合金のインゴットを不活性雰囲気中において機械的に粉碎し、これを分級して、平均粒径が  $65\text{ }\mu\text{m}$  になった上記の水素吸蔵合金の粉末を得た。

### 【0020】

そして、上記の水素吸蔵合金の粉末 100 重量部に対して、ポリアクリル酸ナトリウムを 0.4 重量部、カルボキシメチルセルロースを 0.1 重量部、ポリテトラフルオロエチレンの 60 重量%分散液を 2.5 重量部、導電剤のケッチェンブラックを 5 重量部の割合で混合させてペーストを調製し、このペーストをニッケル鍍金を施した厚みが  $60\text{ }\mu\text{m}$  のパンチングメタルからなる導電性芯体の両面に均一に塗布し、これを乾燥させてプレスした後、所定の寸法に切断して、水素吸蔵合金電極を作製した。

### 【0021】

一方、正極としては、3 mol % の硝酸コバルトと 3 mol % の硝酸亜鉛とを加えた硝酸ニッケル水溶液を、多孔度 85 % のニッケル焼結基板に化学含浸法により含浸させて作製した焼結式ニッケル極を使用し、またセパレータとしてはポリプロピレン製の不織布を使用し、アルカリ電解液としては、KOH と NaOH と  $LiOH \cdot H_2O$  とが 8 : 0.5 : 1 の重量比で含まれる 30 重量% のアルカリ電解液を使用して、設計容量が  $1000\text{ mAh}$  になった、図 1 に示すような円筒型のアルカリ蓄電池を作製した。

## 【0022】

ここで、この実施例1のアルカリ蓄電池を作製するにあたっては、図1に示すように、正極1と負極2との間にセパレータ3を介在させ、これらをスパイラル状に巻いて電池缶4内に収容させた後、この電池缶4内に上記のアルカリ電解液を、上記の負極2における上記の水素吸蔵合金1gに対して0.31mlの割合になるようにして注液し、電池缶4と正極蓋6との間に絶縁パッキン8を介して封口した。なお、正極1を正極リード5を介して正極蓋6に接続させると共に、負極2を負極リード7を介して電池缶4に接続させ、上記の絶縁パッキン8により電池缶4と正極蓋6とを電氣的に分離させた。また、上記の正極蓋6と正極外部端子9との間にコイルスプリング10を設け、電池の内圧が異常に上昇した場合には、このコイルスプリング10が圧縮されて電池内部のガスが大気中に放出されるようにした。

## 【0023】

(実施例2)

実施例2においては、希土類元素のLa、Pr及びNdと、Mgと、Niと、Alとが、 $La:Pr:Nd:Mg:Ni:Al=0.17:0.33:0.33:0.17:3.20:0.10$ のモル比になった水素吸蔵合金のインゴットを溶解炉により調製し、さらにこの水素吸蔵合金のインゴットをアルゴン雰囲気中において1000℃で10時間熱処理して、組成式 $La_{0.17}Pr_{0.33}Nd_{0.33}Mg_{0.17}Ni_{3.20}Al_{0.10}$ で表わされる水素吸蔵合金のインゴットを作製し、この水素吸蔵合金のインゴットを不活性雰囲気中において機械的に粉碎し、これを分級して、平均粒径が $51\mu m$ になった上記の水素吸蔵合金の粉末を得た。

## 【0024】

そして、上記の水素吸蔵合金の粉末を用いる以外は、上記の実施例1の場合と同様にして、水素吸蔵合金電極及びアルカリ蓄電池を作製した。

## 【0025】

(実施例3)

実施例3においては、希土類元素のLa、Pr及びNdと、Mgと、Niと、Alとが、 $La:Pr:Nd:Mg:Ni:Al=0.17:0.33:0.33$

3 : 0.17 : 3.10 : 0.20 のモル比になった水素吸蔵合金のインゴットを溶解炉により調製し、さらにこの水素吸蔵合金のインゴットをアルゴン雰囲気中において 1000℃ で 10 時間熱処理して、組成式  $\text{La}_{0.17}\text{Pr}_{0.33}\text{Nd}_{0.33}\text{Mg}_{0.17}\text{Ni}_{3.10}\text{Al}_{0.20}$  で表わされる水素吸蔵合金のインゴットを作製し、この水素吸蔵合金のインゴットを不活性雰囲気中において機械的に粉碎し、これを分級して、平均粒径が  $54\text{ }\mu\text{m}$  になった上記の水素吸蔵合金の粉末を得た。

#### 【0026】

そして、上記の水素吸蔵合金の粉末を用いる以外は、上記の実施例 1 の場合と同様にして、水素吸蔵合金電極及びアルカリ蓄電池を作製した。

#### 【0027】

(比較例 1)

比較例 1 においては、希土類元素の  $\text{La}$ 、 $\text{Pr}$  及び  $\text{Nd}$  と、 $\text{Mg}$  と、 $\text{Ni}$  と、 $\text{Al}$  とが、 $\text{La} : \text{Pr} : \text{Nd} : \text{Mg} : \text{Ni} = 0.17 : 0.33 : 0.33 : 0.17 : 3.30$  のモル比になった水素吸蔵合金のインゴットを溶解炉により調製し、さらにこの水素吸蔵合金のインゴットをアルゴン雰囲気中において 1000℃ で 10 時間熱処理して、組成式  $\text{La}_{0.17}\text{Pr}_{0.33}\text{Nd}_{0.33}\text{Mg}_{0.17}\text{Ni}_{3.30}$  で表わされる水素吸蔵合金のインゴットを作製し、この水素吸蔵合金のインゴットを不活性雰囲気中において機械的に粉碎し、これを分級して、平均粒径が  $52\text{ }\mu\text{m}$  になった上記の水素吸蔵合金の粉末を得た。

#### 【0028】

そして、上記の水素吸蔵合金の粉末を用いる以外は、上記の実施例 1 の場合と同様にして、水素吸蔵合金電極及びアルカリ蓄電池を作製した。

#### 【0029】

(比較例 X)

比較例 X においては、一般に使用されている組成式  $\text{La}_{0.2}\text{Pr}_{0.4}\text{Nd}_{0.4}\text{Ni}_{3.78}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.8}\text{Al}_{0.3}$  で表わされる平均粒径が  $55\text{ }\mu\text{m}$  になった水素吸蔵合金の粉末を使用し、それ以外は、上記の実施例 1 の場合と同様にして、水素吸蔵合金電極及びアルカリ蓄電池を作製した。

#### 【0030】

そして、上記のようにして作製した実施例 1～3 及び比較例 1，X の各アルカリ蓄電池を、それぞれ 100 mA (0.1 It) の電流で 16 時間充電させた後、1000 mA (1 It) の電流で電池電圧が 1.0 V になるまで放電させる操作を 3 回繰り返して行った。

#### 【0031】

次に、上記の各アルカリ蓄電池を分解し、水洗し、真空乾燥させて、各アルカリ蓄電池における各水素吸蔵合金を取り出し、昇温脱離分析装置（電子科学社製：EMD-WA1000）を用い、真空条件の下で、1℃/秒の昇温速度で 600℃まで昇温させて、各水素吸蔵合金に残留している H<sub>2</sub>量及び H<sub>2</sub>O 量を測定し、各水素吸蔵合金中における H<sub>2</sub>及び H<sub>2</sub>O の重量比率を求め、その結果を下記の表 1 に示した。

#### 【0032】

また、上記のように作製した実施例 1～3 及び比較例 1，X の各アルカリ蓄電池を、それぞれ 1000 mA (1 It) の電流で 1 時間充電させた後、1000 mA (1 It) の電流で電池電圧が 1.0 V になるまで放電させて、初期放電容量を測定し、その後、上記の充放電を繰り返して行い、各アルカリ蓄電池における放電容量が初期放電容量の 80% に低下するまでのサイクル数を求め、上記の比較例 X のアルカリ蓄電池におけるサイクル数を 100 とした指数で、各アルカリ蓄電池におけるサイクル寿命を算出し、その結果を下記の表 1 に示した。

#### 【0033】

#### 【表 1】

	水素吸蔵合金の組成 (モル比)							平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	$\text{H}_2$ 量 (重量%)	$\text{H}_2\text{O}$ 量 (重量%)	サイクル 寿命
	La	Ce	Pr	Nd	Mg	Ni	Al				
実施例 1	0.21	0.05	0.13	0.44	0.17	3.20	0.10	65	0.001	0.007	110
実施例 2	0.17	—	0.33	0.33	0.17	3.20	0.10	51	0.007	0.150	105
実施例 3	0.17	—	0.33	0.33	0.17	3.10	0.20	54	0.010	0.118	115
比較例 1	0.17	—	0.33	0.33	0.17	3.30	—	52	0.014	0.199	80
比較例 X	$\text{La}_{0.2}\text{Pr}_{0.4}\text{Nd}_{0.4}\text{Ni}_{3.78}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.8}\text{Al}_{0.3}$							55	0.002	0.045	100

## 【0034】

この結果、一般式  $L_n 1-x M_g x N i y-a M_a$  (式中、 $L_n$ は希土類元素から選択される少なくとも1種の元素、 $M$ はAl, V, Nb, Ta, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Ga, Zn, Sn, In, Cu, Si, Pから選択される少なくとも1種の元素であり、 $0.05 \leq x < 0.20$ 、 $2.8 \leq y \leq 3.9$ 、 $0.10 \leq a \leq 0.50$ の条件を満たす。)で表される水素吸蔵合金と、導電剤のカーボンとを含む水素吸蔵合金電極を負極に使用したアルカリ蓄電池において、このアルカリ蓄電池を活性化させて1時間率 ( $I_t$ ) で1.0Vまで放電した場合に、上記の水素吸蔵合金中に含まれる水素の量が0.01重量%以下、水素吸蔵合金中に含まれる水の量が0.13重量%以下になった水素吸蔵合金電極を用いた実施例1～3の各アルカリ蓄電池は、水素吸蔵合金中に含まれる水素や水の量が上記の条件を満たしていない水素吸蔵合金電極を用いた比較例1のアルカリ蓄電池や、水素吸蔵合金に一般に使用されている  $La_{0.2}Pr_{0.4}Nd_{0.4}Ni_{3.78}Mn_{0.3}Co_{0.8}Al_{0.3}$ を用いた比較例Xのアルカリ蓄電池に比べて、サイクル寿命が向上していた。

## 【0035】

なお、上記の実施例1～3及び比較例1, Xの各アルカリ蓄電池においては、導電剤としてケッチェンブラックを水素吸蔵合金電極の内部に添加させるようにしたが、導電剤としてアセチレンブラックを用いた場合や、このような導電剤を水素吸蔵合金電極の表面に添加した場合においても、同様の結果が得られる。

## 【0036】

## 【発明の効果】

以上詳述したように、この発明においては、一般式  $L_n 1-x M_g x N i y-a M_a$  (式中、 $L_n$ は希土類元素から選択される少なくとも1種の元素、 $M$ はAl, V, Nb, Ta, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Ga, Zn, Sn, In, Cu, Si, Pから選択される少なくとも1種の元素であり、 $0.05 \leq x < 0.20$ 、 $2.8 \leq y \leq 3.9$ 、 $0.10 \leq a \leq 0.50$ の条件を満たす。)で表される水素吸蔵合金と導電剤のカーボンとを含む水素吸蔵合金電極からなる負極と、水酸化ニッケルを活性物質とする正極と、アルカリ電解液とを備えたアルカ

り蓄電池であって、このアルカリ蓄電池を活性化させて1時間率（ $I_t$ ）で1.0 Vまで放電した場合において、上記の水素吸蔵合金中に含まれる水素の量が0.01重量%以下、或いは上記の水素吸蔵合金中に含まれる水の量が0.13重量%以下になるようにしたため、この水素吸蔵合金電極をアルカリ蓄電池の負極に使用して充放電を繰り返して行った場合に、上記の水素吸蔵合金に残留する水素の量が増加するのが抑制されると共に、上記のように導電剤のカーボンを添加させた場合においても、この水素吸蔵合金がアルカリ電解液によって酸化されるのが抑制されるようになった。

#### 【0037】

この結果、上記のような水素吸蔵合金電極をアルカリ蓄電池の負極に使用すると、充放電を繰り返して行った場合に電池容量が低下するのが抑制され、アルカリ蓄電池におけるサイクル寿命が向上した。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【図1】

この発明の実施例1～3及び比較例1，Xにおいて作製したアルカリ蓄電池の概略断面図である。

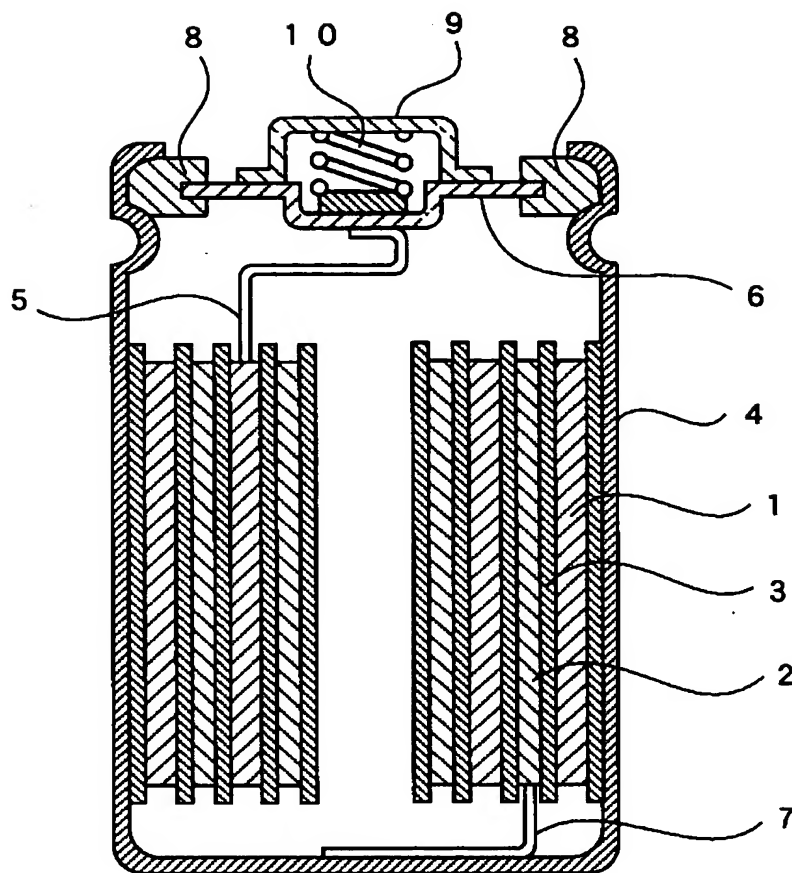
#### 【符号の説明】

- 1 正極
- 2 負極
- 3 セパレータ
- 4 電池缶
- 5 正極リード
- 6 正極蓋
- 7 負極リード
- 8 絶縁パッキン
- 9 正極外部端子
- 10 コイルスプリング



【書類名】 図面

【図 1】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 希土類－ニッケル系の水素吸蔵合金にMg等を含む水素吸蔵合金と導電剤のカーボンとを含む水素吸蔵合金電極を負極に用いたアルカリ蓄電池において、サイクル寿命を向上させる。

【解決手段】 一般式  $Ln_{1-x}Mg_xNi_{y-a}M_a$  で表される希土類－ニッケル系水素吸蔵合金にMg等を含む水素吸蔵合金と導電剤のカーボンとを含む水素吸蔵合金電極からなる負極2と、水酸化ニッケルを活性物質とする正極1と、アルカリ電解液とを備えたアルカリ蓄電池であって、このアルカリ蓄電池を活性化させて1時間率で1.0Vまで放電した場合に、上記の水素吸蔵合金中に含まれる水素の量が0.01重量%以下、或いは上記の水素吸蔵合金中に含まれる水の量が0.13重量%以下になるようした。

【選択図】 図1

特願 2 0 0 3 - 0 0 8 9 7 6

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 1 8 8 9 ]

1. 変更年月日

1 9 9 3 年 1 0 月 2 0 日

[変更理由]

住所変更

住 所

大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号

氏 名

三洋電機株式会社